

## ELEKTROPHORETISCHES VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON KERAMISCHEN STRUKTUREN

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen (wie zum Beispiel Schichten, Filter oder Mikrostrukturen) sowie mit diesem Verfahren hergestellte keramische Strukturen und Gradientenstrukturen.

Keramische (Mikro-)Strukturen, keramische Beschichtungen und zweidimensionale Strukturen wie Platten, Substrate oder Filter gewinnen für viele Bereiche der Technik an Bedeutung. Dies gilt sowohl für so genannte Strukturkeramiken wie zum Beispiel  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Mullit,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  als auch für Funktionskeramiken wie  $\text{BaTiO}_3$  oder PZT (Blei-Zirkonat-Titanat) und für so genannte Biokeramiken wie z.B. Hydroxylapatit  $\text{Ca}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$ , aber auch für mineralische Gläser. Je nach Form, Größe und Anwendungsgebiet der zu fertigenden Teile oder Schichten kommen als Herstellungsverfahren Trockenpressen, pulvertechnologisches Spritzgießen, Heißgießen, Schlickergießen, Foliengießen, elektrophoretische Abscheidung aus Pulversuspensionen und weitere Verfahren mit nachfolgendem Sintern zum Einsatz.

Allen bekannten Verfahren ist gemeinsam, dass zur Formgebung so genannte Feedstocks verwendet werden, die aus keramischen Pulvern und Bindern, Dispergatoren sowie Gleitmitteln zur Verbesserung der Verarbeitbarkeit bestehen. Bei den Pressverfahren werden den Pulvern derartige Zusätze nur in Volumenanteilen von wenigen Prozent zugesetzt. Beim Spritzgießen, Heißgießen, Schlickergießen und Foliengießen werden hingegen weit höhere Volumenanteile von Bindern, Dispergatoren, Gleitmitteln, Polymeren, Wachsen und Suspensionsflüssigkeiten wie Wasser und Alkohol zugesetzt. Bei diesen Verfahren liegen die Pulveranteile bei 30 bis 70 Volumenprozent. Bei der elektrophoretischen Abscheidung aus wässrigen oder alkoholischen Suspensionen können die Volumenanteile des Keramikpulvers im Bereich von ca. 5 bis 50 % liegen.

Allen Verfahren ist weiterhin gemeinsam, dass die Pulver in etwa die

- 2 -

gleiche Partikelgrößenverteilung, in der sie im Ausgangspulver, im Schlicker, im Feedstock oder in der Suspension vorhanden sind, auch im so genannten Grünteil aufweisen. Im Allgemeinen kommen Pulver zum Einsatz, die als so genannte monomodale Pulver in einer relativ breiten Verteilung vorliegen, die häufig Normalverteilungen, logarithmischen Normalverteilungen oder so genannte Rosin-Rammler-Verteilungen folgen. Teilweise werden auch Pulver verwendet, die in Form komplexer mehrmodaler Verteilungen vorliegen.

Sowohl die Rauheit der entstehenden Teile und Schichten als auch ihre Porengröße und teilweise ihr Gefüge nach dem Sintern werden von der Partikelgrößenverteilung beeinflusst. Zum Beispiel bestimmen die Grobanteile der verwendeten Pulver die Oberflächenrauheit. Auch die Porengrößenverteilung etwa von Filtermembranen korreliert mit der Partikelgröße: Je gröber die Pulverpartikel sind, desto größer sind auch die entstehenden Poren. Deshalb dürfen bei den herkömmlichen Fertigungsverfahren beispielsweise zur Erzielung besonders glatter Schichten oder Mikrostrukturen oder zur Erzielung einer sehr feinen Porengröße nur Partikel unterhalb einer bestimmten Größe wie z. B. 500 nm verwendet werden. Dazu müssen vor der Herstellung des Ausgangsfeedstocks die Pulver erst auf kompliziertem Wege fraktioniert und klassifiziert werden, etwa durch Sieben oder Windsichten, und nur die gewünschte Pulverfraktion dürfte in den Feedstock eingebracht werden.

Für die meisten Anwendungen verbieten sich diese zusätzlichen, sehr aufwändigen Prozessschritte bereits aus Kostengründen. Mit herkömmlichen, kommerziell verfügbaren Pulvern, die im Allgemeinen Pulveranteile im Bereich oberhalb 1  $\mu\text{m}$  enthalten, sind deshalb besonders glatte Schichten mit Rautiefen unterhalb 1  $\mu\text{m}$  und Mikrostrukturen mit Oberflächendetails im  $\mu\text{m}$ -Bereich nicht herstellbar.

Davon ausgehend ist es die Aufgabe der Erfindung, Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen anzugeben, die die genannten

- 3 -

Nachteile und Einschränkungen nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird durch Verfahren gemäß Anspruch 1 gelöst. Die Unteransprüche beschreiben vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung.

Das erfindungsgemäße Verfahren beruht auf der Kombination von elektrophoretischer Abscheidung und Sedimentation aufgrund der Schwerkraft bzw. von Fliehkräften. Die elektrophoretische Abscheidung von Keramikpartikeln aus Partikelsuspensionen ist als Verfahren zur Herstellung keramischer Schichten bekannt (Heavens, S.N.: *Electrophoretic Deposition as a Processing Route for Ceramics*; in

Binner, J. (Ed.), *Advanced Ceramic Processing and Technology*, Vol. 1, Noyes Publ., Park Ridge, N.J., USA). In jüngerer Zeit wird versucht, mit dieser Technik auch keramische Mikrostrukturen zu realisieren (Both, H. von; Haußelt, J.: *1<sup>st</sup> Intern. Conf. on Electrophoretic Deposition*, Banff, Kanada, 2002). Hierzu wird durch Anlegen eines elektrischen Feldes zwischen zwei in die Pulversuspension eintauchenden Elektroden ein Partikelstrom geladener Teilchen auf eine der beiden Elektroden zu bewegt und dort abgeschieden.

Die Prinzipien der Elektrophorese sind seit langem bekannt. Entsprechende theoretische Beschreibungen besagen, dass im Größenbereich technischer Keramikpulver, d. h. zwischen 10 nm und 100 µm, die elektrophoretische Beweglichkeit der Pulverpartikel weitgehend unabhängig von ihrer Größe ist (Nitzsche, R.; Simon, F.: *Technisches Messen*, Band 64, S. 106-113, 1997). Deshalb sollten alle in der Suspension vorkommenden Partikelgrößen mit weitgehend gleicher Geschwindigkeit auf dem elektrisch leitfähigen Substrat abgeschieden werden. Die abgeschiedenen Schichten sollten damit – wenn auch in wesentlich dichter Packung – die gleiche Partikelgrößenverteilung aufweisen wie die Suspension.

Eigene Messungen bestätigen, dass die Wanderungsgeschwindigkeit  $v_E$  im elektrischen Feld  $E$  nicht nur vom Suspensionsmedium (z. B. wässrig

- 4 -

oder alkoholisch), von der chemischen Zusammensetzung des Pulvers (z. B.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{SiO}_2$ ) und von den Dispergator- und Binderzusätzen abhängt, sondern dass auch eine geringfügig Abhängigkeit von der Partikelgröße vorliegen kann. Je nach System können unterschiedliche, aber in allen Fällen betragsmäßig kleine Abhängigkeiten der Wanderungsgeschwindigkeit von der Partikelgröße beobachtet werden.

Untersuchungen an alkoholischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspensionen haben gezeigt, dass kleinere Partikel geringfügig schneller abgeschieden werden als größere, dass dieser Effekt aber für eine technische Nutzung wie z. B. für die elektrophoretische In-Situ-Fraktionierung nicht ausreichend ist. In diesem Falle ergibt sich bei der elektrophoretischen Abscheidung eine Abhängigkeit der Beweglichkeit  $\mu$  und der Wanderungsgeschwindigkeit  $v_E$  von der Partikelgröße (Radius  $r$ ) im elektrischen Feld  $E$ , für die

$$dv_E/dr \leq 0 \quad (1a)$$

und wegen  $v_E = \mu E$

$$d\mu/dr \leq 0 \quad (1b)$$

gilt.

In wässrigen Suspensionen mit sphärischen  $\text{SiO}_2$ -Partikeln mit Durchmessern zwischen 200 nm und 1200 nm scheiden sich hingegen größere Partikel geringfügig schneller ab als feinere Partikel, so dass sich bei der elektrophoretischen Abscheidung eine Abhängigkeit der Beweglichkeit  $\mu$  und der Wanderungsgeschwindigkeit  $v_E$  von der Partikelgröße (Radius  $r$ ) im elektrischen Feld  $E$  ergibt, für die

$$dv_E/dr \geq 0 \quad (1c)$$

und wegen  $v_E = \mu E$

$$d\mu/dr \geq 0 \quad (1d)$$

gilt.

Für eine Anzahl von Anwendungen ist es wünschenswert, wenn nur be-

- 5 -

stimmte Fraktionen wie etwa der Feinanteil einer vorgegebenen Partikelgrößenverteilung abgeschieden werden können. Mit der dem Stand der Technik entsprechenden elektrophoretischen Abscheidung ist dies aus den oben beschriebenen Gründen nicht möglich. Auch Anwendungen, bei denen man in einem einzigen Abscheidevorgang ohne Wechsel der Pulversuspension zum Beispiel zunächst nur grobe und mit fortschreitender Zeit und Schichtdicke stufenweise oder kontinuierlich kleinere Pulverpartikel abscheidet, sind mit der bekannten Technik der elektrophoretischen Pulverabscheidung nicht möglich.

Erfindungsgemäß wird dem elektrischen Feld, das eine weitgehend partikelgrößenunabhängige Teilchengeschwindigkeit in Richtung des elektrischen Feldes bewirkt, ein Feld überlagert, das eine teilchengrößenabhängige Teilchengeschwindigkeit bewirkt. Hierfür eignet sich die partikelgrößenabhängige Sedimentation entweder in einem konstanten, ortsunabhängigen Gravitationsfeld (Schwerkraft-Sedimentation) oder in einem variablen und ortsabhängigen Gravitationsfeld (Zentrifugation).

Dies steht im Gegensatz zur üblichen Elektrophorese, bei der durch geeignete Mittel wie z. B. die spezielle Anordnung der Elektroden und insbesondere durch Rühren der Suspension die für bestimmte Anwendungen unerwünschte effektive Gravitationskraft, die sich aufgrund des Gravitationsfeldes der Erde ergibt, ausgeschaltet wird.

Für einzelne kugelförmige Partikel mit einem Radius  $r$  und einer Dichte  $\rho$ , die in einer Flüssigkeit der Dichte  $\rho_F$  und der Viskosität  $\eta$  dispergiert (suspendiert) sind, ergibt sich unter Wirkung einer Beschleunigung  $b$  eine Sinkgeschwindigkeit  $v$ , die der Beziehung nach Stokes folgt:

$$6\pi\eta r v = (4\pi/3)r^3(\rho - \rho_F)b \quad (2)$$

Demzufolge ist die Sinkgeschwindigkeit  $v$  bei konstanter Viskosität  $\eta$  proportional zu  $r^2$ . Auch wenn auf Grund von Teilchenformen, die in

- 6 -

der Regel von der Kugelform abweichen, und bei höher konzentrierten Suspensionen Abweichungen von Gleichung 2 auftreten, bleibt der qualitative Zusammenhang erhalten, der besagt, dass die Sedimentationsgeschwindigkeit mit zunehmender Partikelgröße und zunehmender Differenz der Dichtewerte zunimmt. In jedem Falle ist

$$dv/dr > 0. \quad (3)$$

Falls die Richtung der Wanderungsgeschwindigkeit im elektrischen Feld der Sinkgeschwindigkeit im Gravitationsfeld entgegengerichtet ist, ergibt sich für jede elektrische Feldstärke  $E$  und für jede Beschleunigung  $b$  im Gravitationsfeld eine kritische Partikelgröße  $r_c$ , bei der sich die Wirkungen beider Felder aufheben und das Partikel schwebt. Alle Partikel mit  $r > r_c$  bewegen sich in Richtung des Gravitationsfeldes, alle Partikel mit  $r < r_c$  bewegen sich in Richtung des elektrischen Feldes. Damit lassen sich je nach Wahl der elektrischen Feldstärke  $E$  und der Beschleunigung  $b$  (z.B. durch Variation der Drehzahl in einer Zentrifuge) weitgehend frei wählbare Fraktionen der ursprünglich vorliegenden Partikelgrößenverteilung auf einem elektrisch leitfähigen Substrat abscheiden.

Im Allgemeinen wird der Winkel zwischen den Richtungen des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes so gewählt, dass sich zur weitgehend teilchengrößenunabhängigen Geschwindigkeitsverteilung im elektrischen Feld eine von der Teilchengröße abhängige Geschwindigkeitskomponente addieren oder subtrahieren lässt. Bereits unter der Wirkung der konstanten und ortsunabhängigen Erdbeschleunigung lässt sich durch Variation der elektrischen Feldstärke und des Winkels zwischen beiden Feldrichtungen dafür sorgen, dass bevorzugt der Feinanteil einer Partikelgrößenverteilung auf einer Elektrode abgeschieden wird. Bevorzugt sind das elektrische und das Gravitationsfeld parallel zueinander angeordnet, d.h. die Elektroden stehen im Wesentlichen senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes (z. B. horizontal im Schwerfeld).

Im Gegensatz zur herkömmlichen Elektrophorese wird erfindungsgemäß eine Fraktion der suspendierten Partikel im Schwerfeld auf der oberen Elektrode abgeschieden. Die in Form einer keramischen Struktur abgeschiedene Fraktion zeichnet sich in der Regel dadurch aus, dass sich ihre Partikelgrößenverteilung von der Partikelgrößenverteilung der Suspension unterscheidet, was in der üblichen Elektrophorese nicht der Fall ist. Da bevorzugt die feineren Partikel abgeschieden werden, weist die Partikelgrößenverteilung der keramischen Struktur geringere Werte auf als die Partikelgrößenverteilung der Suspension.

In einer bevorzugten Ausgestaltung der Erfindung kann eine Beeinflussung der abzuscheidenden Partikelgrößenverteilung dadurch erreicht werden, dass nicht nur der Absolutbetrag, sondern auch der Zeitpunkt, zu dem das elektrische Feld von der Schwerkraftsedimentation überlagert wird, frei gewählt wird. Durch Variation der elektrischen Feldstärke lässt sich damit die jeweils gewünschte Grenze der abgeschiedenen Größenfraktion einstellen.

Eine besonders bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung ergibt sich aus der Überlagerung eines in seinem Absolutbetrag variablen elektrischen Feldes mit einem in seinem Absolutbetrag variablen Gravitationsfeld, wie es insbesondere die Zentrifugation, bei der Fliehkräfte (Zentrifugalkräfte) auftreten, darstellt. Im Betrieb ist das hierdurch erzeugte Gravitationsfeld nach außen in Bezug auf die Rotationsachse der Zentrifuge gerichtet. Dadurch wird in dieser Anordnung der Feinanteil der Suspension in Form einer keramischen Schicht erfindungsgemäß auf der inneren Elektrode abgeschieden.

Eine weitere Beeinflussung der abzuscheidenden Partikelgrößenverteilung lässt sich dadurch erreichen, dass nicht nur die Absolutbeträge des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes der Zentrifugalbeschleunigung in weiten Bereichen gewählt werden, sondern dass auch die Zeitpunkte, zu denen beide Felder eingeschaltet und/oder ausgeschaltet werden, frei gewählt werden.

Die vorliegende Erfindung ist auch auf Suspensionen (Dispersionen) anwendbar, die aus Partikeln unterschiedlicher Zusammensetzung bestehen. Unterscheiden sich solche Partikelmischungen in ihrer spezifischen elektrischen Ladung, so sind ihre elektrophoretische Beweglichkeiten und ihre elektrophoretische Abscheidegeschwindigkeiten unterschiedlich. Unterscheiden sich solche Partikelmischungen in ihrer Dichte, so sind ihre Sedimentationsgeschwindigkeiten im Schwerkraft- bzw. im Fliehkraftfeld unterschiedlich, weil in beiden Fällen die Sedimentationsgeschwindigkeit gemäß Gleichung 2 proportional zur Differenz zwischen der Dichte der Partikel und der Dichte der Flüssigkeit der Suspension ist.

Die Überlagerung eines elektrischen Feldes mit einem Gravitationsfeld erlaubt demzufolge bei Partikelmischungen, die sich nicht nur in ihrer Größe, sondern auch in ihrer Oberflächenladung und/oder in ihrer Dichte unterscheiden, eine weitgehende Beeinflussung der Abscheidebedingungen. Weiterhin lassen sich mit dem erfindungsgemäßen Verfahren auch solche Partikelmischungen trennen, die sich zwar nicht in ihrer Teilchengröße, wohl aber in ihrer Oberflächenladung und/oder ihrer Dichte unterscheiden.

Das erfindungsgemäße Verfahren lässt sich damit einsetzen, um mit Hilfe von mehrfacher bzw. kontinuierlicher Variation des elektrischen Feldes und/oder (bei Zentrifugation) des Gravitationsfeldes in einem Abscheidevorgang ohne Wechsel der Pulversuspension keramische Strukturen herzustellen, die einen Gradienten in Bezug auf ihre Zusammensetzung und/oder Porentiefe aufweisen. Derartige keramische Gradientenstrukturen sind beispielsweise als Filtermembranen geeignet.

Darüber hinaus eignet sich das erfindungsgemäße Verfahren nicht nur zur Herstellung von Schichten, bei denen die Partikelgrößenverteilung oder bei Vorliegen mehrerer unterschiedlicher Pulver die Zusammensetzung in weiten Grenzen variierbar ist, sondern auch zur



Trennung von Suspensionen mit einer gegenüber reinen Sedimentations- oder Zentrifugationsverfahren erweiterten Variationsbreite.

Die Erfindung wird im Folgenden anhand von fünf Ausführungsbeispielen näher erläutert.

#### Ausführungsbeispiel 1:

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet, d.h. beide Flächen des Elektrodenpaars waren senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes ausgerichtet. Um zu zeigen, dass mit überlagerter Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren.

Es wurde eine ethanolische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension ( $d_{50} = 1300 \text{ nm}$ ) mit 30 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen (im Falle der horizontalen Anordnung auf der oberen Elektrode) abgeschieden:

	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektrodenanordnung	horizontal	vertikal
Strom	1000 $\mu\text{A}$	100 $\mu\text{A}$
Abscheidedauer	7 Std. 51 Min.	30 Minuten
mittlere Rautiefe	80 nm	341 nm

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in

- 10 -

einer keramischen Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der Rautiefe bei überlagerter Sedimentation, die jeweils gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 ermittelt wurde.

**Ausführungsbeispiel 2:**

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei Verwendung unterschiedlicher Feldstärken hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal zueinander angeordnet. Um zu zeigen, dass eine Separierung der Partikel nach ihrem Durchmesser über die Variation der Feldstärke bei der elektrophoretischen Abscheidung erfolgt, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht.

Hierzu wurde eine ethanolische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension ( $d_{50} = 1300 \text{ nm}$ ) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension mit folgenden Bedingungen abgeschieden:

Feldstärke	2500 V/m	250 V/m
Abscheidedauer	2 Minuten	30 Minuten
mittlere Rautiefe	106 nm	74 nm

Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine nach DIN 4678 bzw. ISO 4287 höhere Rautiefe der bei größeren Feldstärken abgeschiedenen Schichten. Dieses Ergebnis bestätigt die Separierung der Partikel nach ihrem Durchmesser.

**Ausführungsbeispiel 3:**

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde eine  $\text{SiO}_2$ -Schicht hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet. Um zu zeigen, dass mit Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren. Es wurde eine ethanolsische  $\text{SiO}_2$ -Suspension ( $d_{50} = 15 \mu\text{m}$ ) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Ohne Rühren	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektroden- anordnung	horizontal	horizontal	vertikal
Spannung	50 V	10 V	50 V
mittlere Rautiefe	1,20 $\mu\text{m}$	0,12 $\mu\text{m}$	1,77 $\mu\text{m}$

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der Rautiefe bei überlagerter Sedimentation, die gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 ermittelt wurde.

**Ausführungsbeispiel 4:**

Mittels Elektrophorese und überlagerter Schwerkraft-Sedimentation wurde erfindungsgemäß eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht hergestellt. Die Elektroden

- 12 -

waren horizontal angeordnet. Die elektrophoretische Abscheidung erfolgte auf der oberen Elektrode. Um zu zeigen, dass mit überlagerter Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden als bei Vermeidung der Sedimentation durch Rühren, wurde die Partikelgrößenverteilung in der Suspension und in der Schicht mit einem Lasergranulometer optisch bestimmt.

Hierzu wurde eine ethanolische  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Suspension mit 30 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Mit Rühren	Ohne Rühren
Strom	1000 $\mu\text{A}$	1000 $\mu\text{A}$
Gesamte Abscheidedauer	11 Stunden 45 Min.	11 Stunden 45 Min.
$d_{50}$ in der Suspension vor der Abscheidung	1,45 $\mu\text{m}$	1,45 $\mu\text{m}$
$d_{50}$ in der Suspension nach 7 h	1,50 $\mu\text{m}$	1,25 $\mu\text{m}$
$d_{50}$ in der Suspension nach 11h 45 min	1,61 $\mu\text{m}$	0,51 $\mu\text{m}$
$d_{50}$ in der redispergierten Schicht nach 11h 45 min	1,40 $\mu\text{m}$	0,8 $\mu\text{m}$

Es wurde jeweils die Partikelgrößenverteilung in der Suspension vor der Abscheidung, während und nach der Abscheidung sowie in der abgeschiedenen Schicht nach Redispergierung in reinem Ethanol untersucht. Die differentiellen und kumulierten Partikelgrößenverteilungen sowie die  $d_{50}$ -Werte aller Messungen zeigen, dass ausgehend von einer nahezu symmetrischen Partikelgrößenverteilung mit  $d_{50} = 1,45 \mu\text{m}$  und im klaren Gegensatz zur herkömmlichen Elektrophorese die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren abgeschiedene Schicht einen deutlich verringerten Mittelwert der Teilchengrößenverteilung und einen ebenso deutlich erkennbaren

- 13 -

Pulveranteil mit Partikelgrößen unterhalb von 500 nm aufweist.

**Ausführungsbeispiel 5:**

Mittels Überlagerung von Elektrophorese-Abscheidung und Schwerkraft-Sedimentation wurde erfindungsgemäß eine PZT-Schicht (Blei-Zirkonat-Titanat-Schicht) hergestellt. Gegenelektrode und Substrat waren horizontal angeordnet. Um zu zeigen, dass mit Sedimentation zunehmend feinere Partikel abgeschieden werden, wurde die Rautiefe mit Hilfe eines Oberflächenmessgerätes (FRT Microglider) gemäß DIN 4678 bzw. ISO 4287 optisch untersucht. Zum Vergleich wurde zudem eine zusätzliche Schicht hergestellt, bei deren Abscheidung die Sedimentation dem Stand der Technik entsprechend durch Rühren der Suspension unterdrückt wurde und die Elektroden vertikal angeordnet waren.

Es wurde eine ethanolische PZT-Suspension ( $d_{50} = 2,5 \mu\text{m}$ ) mit 5 Volumenprozent Feststoffgehalt und einem Dispergatorgehalt von 2 Massenprozent bezogen auf die Masse des Pulvers angesetzt. Die Schichten wurden aus dieser Suspension unter folgenden Bedingungen abgeschieden:

	Ohne Rühren	Mit Rühren (200 U/min)
Elektrodenanordnung	horizontal	vertikal
Spannung	5 V	50 V
mittlere Rautiefe	79 nm	142 nm

Der Elektrodenabstand betrug 13 mm. Es wurden jeweils vier Profile in einer Schicht untersucht. Angegeben ist der Mittelwert. Es ergab sich eine deutliche Verringerung der Rautiefe bei überlagerter Sedimentation.

**Patentansprüche:**

1. Verfahren zur Herstellung keramischer Strukturen, bei dem zwischen jeweils einem Elektrodenpaar, das in eine sich in einem Gravitationsfeld befindliche Suspension, die keramische Partikel mit einer Partikelgrößenverteilung enthält, eintaucht, ein elektrisches Feld derart angelegt wird, dass sich auf einer der Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars nur die Größenfraktion der keramischen Partikel abscheidet, die kleiner ist als eine kritische Partikelgröße, die sich aus dem Gleichgewicht zwischen den aus dem elektrischen Feld und aus dem Gravitationsfeld resultierenden Kräften ergibt.
2. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars parallel zueinander und horizontal im Schwerfeld der Erde angeordnet sind, und sich die keramische Struktur auf der oberen Elektrode abscheidet.
3. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Gravitationsfeld mittels einer rotierenden Zentrifuge erzeugt wird.
4. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass die Elektroden des jeweiligen Elektrodenpaars parallel zueinander und senkrecht zur Richtung des Gravitationsfeldes einer rotierenden Zentrifuge angeordnet sind, und sich die keramische Struktur auf der inneren Elektrode abscheidet.

- 15 -

5. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die Beträge des elektrischen Feldes und des Gravitationsfeldes unabhängig voneinander zeitlich variiert werden.
6. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass die Partikelgrößenverteilung der keramischen Struktur geringere Werte als die Partikelgrößenverteilung der Suspension aufweist.
7. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die keramischen Partikel
  - Strukturkeramiken wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , Mullit, SiC,  $\text{Si}_3\text{N}_4$  und/oder
  - Funktionskeramiken wie  $\text{BaTiO}_3$  oder Blei-Zirkonat-Titanat (PZT) und/oder
  - Biokeramiken wie Hydroxylapatit  $(\text{Ca}(\text{OH})(\text{PO}_4)_3)$  und/oder
  - mineralische Gläserumfassen.
8. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass die Suspension mindestens zwei verschiedene Arten keramischer Partikel enthält.
9. Verfahren zur Herstellung von keramischen Strukturen nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Größen der keramischen Partikel zwischen 5 nm und 500  $\mu\text{m}$ , bevorzugt zwischen 10 nm und 100  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt zwischen 10 nm und 10  $\mu\text{m}$  betragen.

- 16 -

10. Keramische Struktur, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 1 bis 9.
11. Keramische Gradientenstruktur, hergestellt gemäß einem der Ansprüche 5 bis 9.



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008768

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**  
IPC 7 C25D13/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C25D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 459 327 A (WANG CHIH-CHUNG) 10 July 1984 (1984-07-10)	1-7,9-11
Y	abstract figures 1,10 column 2, lines 3-42 column 6, line 31 - column 7, line 27	8
X	US 4 026 780 A (GANGE ROBERT ALLEN) 31 May 1977 (1977-05-31)	1,3,4
Y	the whole document	8
A	EP 0 381 179 A (ENGELHARD CORP) 8 August 1990 (1990-08-08) the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents :

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 January 2005

Date of mailing of the international search report

31/01/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Haering, C

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/008768

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)		Publication date
US 4459327	A	10-07-1984	US	4253917 A	03-03-1981
US 4026780	A	31-05-1977	NONE		
EP 0381179	A	08-08-1990	BR	9000425 A	15-01-1991
			CA	2007501 A1	01-08-1990
			EP	0381179 A2	08-08-1990
			JP	3017295 A	25-01-1991

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/008768

## A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C25D13/02

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C25D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 4 459 327 A (WANG CHIH-CHUNG) 10. Juli 1984 (1984-07-10)	1-7, 9-11
Y	Zusammenfassung Abbildungen 1, 10 Spalte 2, Zeilen 3-42 Spalte 6, Zeile 31 - Spalte 7, Zeile 27	8
X	US 4 026 780 A (GANGE ROBERT ALLEN) 31. Mai 1977 (1977-05-31)	1, 3, 4
Y	das ganze Dokument	8
A	EP 0 381 179 A (ENGELHARD CORP) 8. August 1990 (1990-08-08) das ganze Dokument	1-11



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. Januar 2005

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

31/01/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Haering, C

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCI/EP2004/008768

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4459327	A	10-07-1984	US 4253917 A	03-03-1981
US 4026780	A	31-05-1977	KEINE	
EP 0381179	A	08-08-1990	BR 9000425 A	15-01-1991
			CA 2007501 A1	01-08-1990
			EP 0381179 A2	08-08-1990
			JP 3017295 A	25-01-1991